

**УКРАЇНА****(19) UA (11) 114686 (13) C2****(51) МПК****C25D 3/12 (2006.01)****C25D 11/06 (2006.01)****B01J 37/34 (2006.01)****МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ****(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2016 05836</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Каракуркчі Ганна Володимирівна (UA), Горохівський Андрій Сергійович (UA), Ярошок Тамара Петрівна (UA), Галак Олександр Валентинович (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>30.05.2016</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>10.07.2017</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	<b>MD 336 Z, 28.02.2011 RU 2066716 C1, 20.09.1996 UA 9330 U, 15.09.2005 RU 2152255 C1, 10.07.2000 UA 9332 U, 15.09.2005 Каталитически активные структуры на металлах / В.С. Руднев, Н.Б. Кондриков, Л.М. Тырина [и др.] // Критические технологии. Мембраны. 2005. - № 28. - С. 63–67</b>
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>10.04.2017, Бюл.№ 7</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>10.07.2017, Бюл.№ 13</b>		

**(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ КОБАЛЬТОВІСНИХ ОКСИДНИХ ПОКРИВІВ  
НА АЛЮМІНІЇ ТА ЙОГО ЛЕГОВАНИХ СПЛАВАХ****(57) Реферат:**

Винахід належить до гальванотехніки, зокрема до електрохімічного формування на алюмінії та його легованих сплавах активних кобальтовмісних оксидних покриттів. Спосіб, згідно з винаходом, проводять плазмово-електролітичним оксидуванням до максимальної напруги 150-190 В протягом 15-60 хв. при поступовому зниженні потужності оксидування за рахунок зміни густини струму від початкової 5-10 А/дм<sup>2</sup> до кінцевої 2-3 А/дм<sup>2</sup> в електроліті, який містить, г/л: пірофосфату калію - 66,0-165,0; сульфату кобальту - 14,0-35,05; при рН 10,5-12,0. Спосіб дозволяє формувати на поверхні рівномірні дрібнодисперсні та міцно зчеплені з нею високорозвинені каталітично активні покритви.

**UA 114686 C2**



Винахід належить до гальванотехніки, а саме до способів електрохімічного формування функціональних покриттів на вентиляльних металах, зокрема на алюмінії та його легованих сплавах. Сформовані оксидні системи можуть використовуватись як каталізатори в хімічній промисловості, комунальному господарстві, на автотранспорті, зокрема як каталітичні покритви деталей циліндро-поршневої групи двигунів внутрішнього згоряння.

Відомий спосіб формування каталітично активних шарів на носії з вентиляльного металу або його сплаву, який здійснюють методом мікродугового оксидування у лужному силікатному електроліті із додаванням ультрадисперсних порошків оксидів алюмінію та/або цирконію й суміші солей перехідних металів [1].

Для формування кобальтовмісних покриттів використовують лужний електроліт температурою 20...40 °С, який має наступний склад, г/л:

натрію силікату	50
калію гідроксид	2
ультрадисперсний порошок алюмінію (питома поверхня не менше ніж 100 м <sup>2</sup> /г)	20
кобальту нітрат	1.

Процес проводять в імпульсному режимі протягом 1800 с при густині струму 90 А/дм<sup>2</sup>, напрузі 200-520 В і частоті імпульсів 50 Гц.

Сформоване покриття є щільним з незначною поруватістю і вмістом

Al	13 %
Co	5 %
Si	38,61 %.

Недоліком даного способу є: 1) незначний вміст кобальту, який саме і забезпечує каталітичні властивості матеріалу; 2) використання нітрату кобальту у складі електроліту, що може призводити до утворення токсичного NO<sub>2</sub> в процесі оксидування; 3) значний вміст кремнію, що знижує селективність каталітичного матеріалу та його експлуатаційні властивості.

Відомий спосіб формування оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах [2], який здійснюють анодуванням при напрузі 30...45 В та густині струму 0,5...1 А/дм<sup>2</sup> впродовж 40...60 хвилин з електроліту температурою 40...55 °С, що містить наступні компоненти, г/л:

кислота борна	10...40
кобальту сульфат	1...10.

Перед формуванням покриття поверхню алюмінію або його сплавів з метою її збільшення у 3...5 разів піддають формоутворюючій обробці, яку проводять шляхом анодного травлення за температури 40...50 °С в електроліті, який містить г/л:

натрію хлорид	10...15
натрію перхлорат	5...10
натрію нітрат	2...5 в гальваностатичному режимі при густині струму 8...10 А/дм <sup>2</sup> протягом 15...20 хв.

Поєднання попередньої обробки поверхні з оксидуванням у кобальтоборатному електроліті дозволяє формувати покриття чорного кольору, яке є стійким до механічних руйнувань, міцно зчеплене з основним металом та містить до 65 % кобальту.

Недоліками зазначеного способу є: 1) використання борної кислоти в складі електроліту, що може призводити до її включення в поверхневі шари та зниження каталітичної активності одержуваного матеріалу; 2) необхідність проведення попередньої формоутворюючої обробки поверхні в розчині, який містить хлорид- і нітрат-іони, що збільшує час та ускладнює проведення технологічного процесу.

Відомий, вибраний за найближчий аналог, спосіб отримання кобальтовмісних покриттів на алюмінії та його сплавах [3], який полягає у формуванні покриттів в анодно-іскровому (плазмове-електролітичному) режимі при максимальній напрузі 160...220 В, густині струму 1...10 А/дм<sup>2</sup> впродовж 40...60 хв. із електроліту при температурі 20...25 °С, який містить наступні компоненти, г/л:

калію пірофосфат	30,0...50,0
кобальту сульфат	90,0...150,0
натрію гідроксид	0,5...1,0.

Перед анодуванням основний метал (алюміній або його сплави) піддають формоутворюючій обробці протягом 15...25 хв. в гальваностатичному режимі за густини струму 8...10 А/дм<sup>2</sup> із електроліту температурою 40...50 °С, що містить, г/л:

натрію хлорид	10...15
натрію перхлорат	5...10
натрію нітрат	2...5.

В такий спосіб на алюмінії та його сплавах можна формувати високорозвинені, товстошарові, дрібнокристалічні покриття, які міцно зчеплені з носієм, забарвлені у темно-синій колір з включеннями кобальту у вигляді дрібних крапель.

Недоліками даного способу є: 1) наявність натрію гідроксиду в складі електроліту, що зумовлює сильне залуження розчину і призводить до розтравлювання поверхні зі зменшенням товщини оксидного покриття; 2) необхідність проведення попередньої формоутворюючої обробки поверхні; 3) нерівномірний розподіл кобальту у покритті, що негативно впливає на працездатність одержаного каталітичного матеріалу.

В основу винаходу поставлена задача розробки способу формування на алюмінії та його легованих сплавах каталітично активних кобальтовмісних оксидних покриттів з високорозвиненою поверхнею, рівномірним розподілом легуючого компонента і міцним зчепленням з основним металом в одну стадію без попередньої електрохімічної обробки основного металу.

Поставлена задача вирішується тим, що формування каталітично активних кобальтовмісних оксидних покриттів на алюмінії та його легованих сплавах здійснюють плазмово-електролітичним оксидуванням, який відрізняється тим, що процес проводять до максимальної напруги 150...190 В протягом 15...60 хв. при поступовому зниженні потужності процесу за рахунок зміни густини струму від початкової 5...10 А/дм<sup>2</sup> до кінцевої 2...3 А/дм<sup>2</sup> в електроліті, який містить, г/л:

калію пірофосфат	66,0...165,0
кобальту сульфат	14,0...35,0
при рН	10,5...12,0.

Спосіб, що заявляється, не передбачає процедуру попередньої електрохімічної формоутворюючої обробки поверхні і дозволяє одержувати на поверхні алюмінію та його легованих сплавів рівномірний шар змішаних нестехіометричних оксидів з вмістом кобальту до 50 ат. % (у перерахунку на метал) в одну стадію. Підготовка поверхні основного металу для формування покриттів включає травлення у лужному розчині для видалення забруднень і знежирення з наступним ретельним промиванням дистильованою водою і сушінням. Процес проводять при постійному примусовому перемішуванні та охолодженні електроліту до 20...25 °С.

Початкова густина струму 5...10 А/дм<sup>2</sup> дозволяє досягти напруги початку іскріння 115...125 В протягом 10 хв. Процес ПЕО покриттів стабільно перебігає до напруги 190 В, її збільшення понад 190 В призводить до переходу процесу у "дуговий" режим, при якому електричні дуги "розбивають" поверхню сформованого покриття, зумовлюють зниження його товщини, збільшення крихкості та поруватості. Саме цьому по досягненні напруги мікродугового режиму густину струму поступово знижують до 2...3 А/дм<sup>2</sup> для підтримання інтенсивного іскріння, яке забезпечує формування товстошарових оксидних покриттів з рівномірним розподілом кобальту у поверхневих шарах. При формуванні покриттів на алюмокремнієвих сплавах типу АК12М2МгН (АЛ25) вміст кремнію у поверхневих шарах не перевищує 2,5 ат. %.

Крім того, режим поступового зниження потужності дозволяє економити витрати електроенергії на процес оксидування.

Одержані оксидні покриття мають високорозвинену поверхню та нестехіометричне співвідношення вмісту кобальту до кисню, що зумовлює високу каталітичну активність сформованого матеріалу.

#### Приклад 1

Покриття формували плазмово-електролітичним оксидуванням зразків алюмінію АЛ99 робочою площею 0,02 дм<sup>2</sup> з використанням серійного обладнання при постійному перемішуванні та охолодженні до температури 20...25 °С електроліту, який має склад, (г/л):

калію пірофосфат	132,0
кобальту сульфат	28,2
рН	11,5.

Початкова густина струму оксидування складає 5 А/дм<sup>2</sup>, напруга початку іскріння 118 В, кінцева напруга формування - 180 В. По досягненні напруги мікродугового режиму 160...170 В густину струму знижено до 3 А/дм<sup>2</sup>, починаючи з 3 хв. ГОЮ. Загальна тривалість процесу - 10 хв.

На поверхні зразків сформовано компактне, рівномірне дрібнодисперсне і міцно зчеплене з основою покриття з розвиненою поверхнею, що містить:

Al	36,65 ат. %.
Co	4,64 ат. %
O	58,71 ат. %.

## Приклад 2

Покриття формували плазмово-електролітичним оксидуванням зразків сплаву АК12М2МгН (АЛ25) робочою площею 0,02 дм<sup>2</sup> з використанням серійного обладнання при постійному перемішуванні та охолодженні до температури 20...25 °С електроліту, який має склад, (г/л):

калію пірофосфат	99,0
кобальту сульфат	14,1
рН	10,9.

- 5 Початкова густина струму оксидування складає 10 А/дм<sup>2</sup>, напруга початку іскріння 115 В, кінцева напруга формування - 190 В. По досягненні напруги мікродугового режиму 150...160 В густину струму поступово знижено: 1) до 8 А/дм<sup>2</sup>, починаючи з 10 хв.; 2) до 6 А/дм<sup>2</sup>, починаючи з 15 хв.; 3) до 3 А/дм<sup>2</sup>, починаючи з 20 хв. Загальна тривалість процесу - 30 хв.

- 10 На поверхні зразків сформовано компактне, дрібнодисперсне, рівномірне, міцно зчеплене з основою покриття характерного рожево-фіолетового кольору, що містить, ат. %:

Al	33,3
Co	9,0
O	55,2
Si	2,5.

## Приклад 3

Покриття формували плазмово-електролітичним оксидуванням зразків сплаву АК12М2МгН (АЛ25) робочою площею 0,02 дм<sup>2</sup> з використанням серійного обладнання при постійному перемішуванні та охолодженні до температури 20...25 °С електроліту, який має склад, (г/л):

калію пірофосфат	132,0
кобальту сульфат	28,2
рН	11,5.

- 15 Початкова густина струму оксидування складає 5 А/дм<sup>2</sup>, напруга початку іскріння 120 В, кінцева напруга формування - 170 В. По досягненні напруги мікродугового режиму 140...150 В густину струму знижено до 3 А/дм<sup>2</sup>, починаючи з 15 хв. ПЕО. Загальна тривалість процесу - 40 хв.

- 20 На поверхні зразків сформовано компактне, дрібнодисперсне, рівномірне, міцно зчеплене з основою покриття характерного рожево-фіолетового кольору, що містить, ат. %:

Al	48,98
Co	23,27
O	25,94
Si	1,82.

- 25 Наведені приклади свідчать, що проведення плазмово-електролітичного оксидування алюмінію та його легованих сплавів у кобальто-пірофосфатних електролітах при поступовому зниженні потужності процесу за рахунок зміни густини струму дозволяє формувати каталітично активні кобальтовмісні оксидні покриття, які міцно зчеплені з основним металом та характеризуються рівномірним розподілом легуючого компонента і високорозвиненою поверхнею.

Відомості щодо способу формування каталітично активних кобальтовмісних оксидних покриттів, що заявляється, наведено у таблиці.

Таблиця

Параметри	Найближчий аналог	Винахід
Режим	гальваностатичний, з попередньою формоутворюючою обробкою поверхні	гальваностатичний, з поступовим зниженням потужності процесу
Густина струму, А/дм <sup>2</sup> :	1-10	2-10
початкова	-	5-10
кінцева	-	2-3
Напруга початку іскріння, В	немає даних	115-125
Час до початку іскріння, хв	немає даних	до 10
Максимальна напруга формування, В	160-220	150-190
Загальний час формування, хв	40-60	15-60
Склад електроліту, г/л:	калію пірофосфат - 30,0-50,0;	калію пірофосфат 66,0-165,0;
	кобальту сульфат - 90,0-150,0;	кобальту сульфат 14,0-35,0.

Продовження таблиці

	натрію гідроксид - 0,5-1,0	
pH	немає даних	10,5-12,0
Температура електроліту, °C	20-25	20-25
Характеристика покриття	товстшарове, дрібнокристалічне, забарвлене в темно-синій колір, з включенням кобальту у вигляді дрібних крапель	компактне, дрібнодисперсне, з розвинутою поверхнею і рівномірним розподілом кобальту в поверхневому шарі, міцно зчеплене з основою
Вміст каталітично активних компонентів	до 65 %	кобальту до 50 ат. % (у перерахунку на метал), нестехіометричні оксиди $\text{Co}_x\text{O}_y$

Таким чином, способом, що заявляється, в режимі плазмово-електролітичного оксидування алюмінію та його легованих сплавів в одну стадію без попередньої електрохімічної обробки основного металу можна формувати рівномірні, дрібнодисперсні, міцно зчеплені з основою, високорозвинені каталітично активні покриття нестехіометричними оксидами кобальту з рівномірним розподілом легуючого компонента.

Джерела інформації:

1. Пат. 2152255 РФ, МПК В01J37/34, В01J21/00, В01J21/04, В01J23/16, В01J23/70. Спосіб  
получения оксидных каталитически активных слоев и каталитически активный материал,  
полученный данным способом/ Патентообладатель Мамаев А.И. - № 98113500/04, заявл.  
14.07.1998; опубл. 10.07.2000.

2. Пат. 9332 Україна, МПК С25 11/02, 11/06. Спосіб отримання оксидних покриттів на алюмінії  
та його сплавах / Заявник та власник патенту Національний технічний університет "ХПІ". - №  
u200502609; заявл. 22.03.2005; опубл. 15.09.2005, Бюл. № 9.

3. Пат. 9330 Україна, МПК С25 11/02. Спосіб отримання кобальтовмісних покриттів на  
алюмінії та його сплавах / Заявник та власник патенту Національний технічний університет  
"ХПІ". - № u200502607; заявл. 22.03.2005; опубл. 15.09.2005, Бюл. № 9.

#### ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

Спосіб формування каталітично активних кобальтовмісних оксидних покриттів на алюмінії та його легованих сплавах плазмово-електролітичним оксидуванням, який **відрізняється** тим, що процес оксидування проводять до максимальної напруги 150-190 В протягом 15-60 хв. при поступовому зниженні потужності процесу за рахунок зміни густини струму від початкової 5-10 А/дм<sup>2</sup> до кінцевої 2-3 А/дм<sup>2</sup> в електроліті, який містить, г/л: пірофосфату калію - 66,0-165,0; сульфату кобальту - 14,0-35,05; при рН 10,5-12,0.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601